

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
11 DE 37 10343 A1

21 Aktenzeichen: P 37 10 343.1  
22 Anmeldetag: 28. 3. 87  
43 Offenlegungstag: 6. 10. 88

Behördeneigentum

51 Int. Cl. 4:  
C08F 8/00  
C 08 F 220/10  
C 08 F 236/00  
// (C08F 236/00,  
220:20,214:14,  
220:40)C08F 2/38,  
4/04,4/32,8/30,8/34,  
8/10,8/14,  
C08L 33/04,  
C09D 3/80

DE 37 10343 A1

71 Anmelder:  
BASF Lacke + Farben AG, 4400 Münster, DE

*Ben. durch Basf. ag. f.*

72 Erfinder:  
Jung, Werner Alfons, Dipl.-Chem. Dr., 4715  
Ascheberg, DE

54 Verzweigtes Acrylatcopolymerisat mit polisierbaren Doppelbindungen und Verfahren zur Herstellung des Acrylatcopolymerisats

Die Erfindung betrifft Acrylatcopolymerisate mit freien Doppelbindungen, die erhältlich sind durch Copolymerisation von

a) 3 bis 30 Gew.-% ethylenisch ungesättigten Monomeren mit mindestens zwei polymerisierbaren Doppelbindungen,

b) 5 bis 60 Gew.-% Monomeren mit einer funktionellen Gruppe und

c) weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren, wobei die Summe aller Monomeren 100 Gew.-% beträgt, und anschließender Umsetzung der gebildeten Polymerisate (A) mit Verbindungen (B), die neben einer mit den funktionellen Gruppen von (A) reaktionsfähigen Gruppe mindestens eine ethylenisch ungesättigte polymerisierbare Doppelbindung enthalten.

Die Erfindung betrifft auch Verfahren zur Herstellung der Acrylatcopolymerisate.

DE 37 10343 A1

## Patentansprüche

1. Acrylatcopolymerisat mit freien Doppelbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß es erhältlich ist durch Copolymerisation von

- a) 3 bis 30 Gew.-% ethylenisch ungesättigten Monomeren mit mindestens zwei polymerisierbaren Doppelbindungen,
- b) 5 bis 60 Gew.-% Monomeren mit einer funktionellen Gruppe und
- c) weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren,

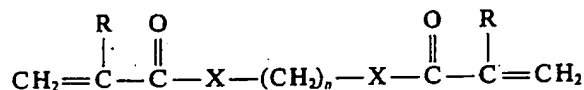
wobei die Summe aller Monomeren 100 Gew.-% beträgt, und anschließender Umsetzung des gebildeten Polymerisats (A) mit Verbindungen (B), die neben einer mit den funktionellen Gruppen von (A) reaktionsfähigen Gruppe mindestens eine ethylenisch ungesättigte polymerisierbare Doppelbindung enthalten.

2. Verfahren zur Herstellung eines Acrylatcopolymerisats mit freien Doppelbindungen in einem Zweistufenverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß in einer ersten Stufe ein Acrylatharz (A) hergestellt wird durch Copolymerisation von

- a) 3 bis 30 Gew.-% ethylenisch ungesättigten Monomeren mit mindestens zwei polymerisierbaren Doppelbindungen,
- b) 5 bis 60 Gew.-% Monomeren mit einer funktionellen Gruppe und
- c) weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren,

wobei die Summe aller Monomeren 100 Gew.-% beträgt, in einem organischen Lösungsmittel bei 70 bis 130°C, vorzugsweise bei 90 bis 120°C, unter Verwendung von Initiatoren und mindestens 0,5 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 2,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eines Polymerisationsreglers, und in einer zweiten Stufe das gebildete Polymerisat (A) mit Verbindungen (B) umgesetzt wird, die neben einer mit den funktionellen Gruppen (A) reaktionsfähigen Gruppe mindestens eine ethylenisch ungesättigte polymerisierbare Doppelbindung enthalten.

3. Acrylatcopolymerisat oder Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß a) der allgemeinen Formel



entspricht, in der bedeuten:

R = H oder CH<sub>3</sub>,

X = O, NR' und S mit R' = H, Alkyl, Aryl,

n = 2 bis 8.

4. Acrylatcopolymerisat oder Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente a) ein Umsetzungsprodukt aus einer Carbonsäure mit einer polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindung und Glycidylacrylat und/oder Glycidylmethacrylat ist.

5. Acrylatcopolymerisat oder Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente a) eine mit einem ungesättigten, eine polymerisierbare Doppelbindung enthaltenden Alkohol veresterte Polycarbonsäure oder ungesättigte Monocarbonsäure ist.

6. Acrylatcopolymerisat oder Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente a) durch Umsetzung eines Polyisocyanats mit ungesättigten, polymerisierbaren Doppelbindungen enthaltenden Alkoholen oder Aminen herstellbar ist.

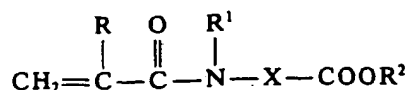
7. Acrylatcopolymerisat oder Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente a) ein Diester von Polyethylenglykol und/oder Polypropylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von weniger als 1500, bevorzugt weniger als 1000, und Acrylsäure und/oder Methacrylsäure ist.

8. Acrylatcopolymerisat oder Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß b) ein Hydroxylgruppen enthaltendes Monomer ist und B) Ester  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbonsäuren sind.

9. Acrylatcopolymerisat oder Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß b) ein Hydroxylgruppen enthaltendes Monomer ist und B) eine  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäure ist.

10. Acrylatcopolymerisat oder Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß b) ein hydroxylgruppenhaltiges Monomer ist und B) ein Isocyanatgruppen enthaltendes Monomer ist.

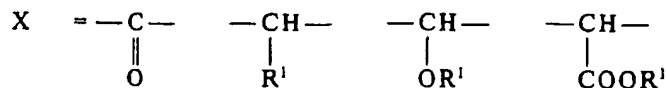
11. Acrylatcopolymerisat oder Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß b) ein Hydroxylgruppen enthaltendes Monomer ist und B) ein N-Alkoxymethylacrylamid oder -derivat ist oder der allgemeinen Formel (1) entspricht:



(1)

mit

R = H, Me  
 R<sup>1</sup> = H, Alkyl, Aryl  
 R<sup>2</sup> = Alkyl



12. Acrylatcopolymerisat oder Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß b) Glycidylgruppen enthaltende Monomer sind und B) ein ethylenisch ungesättigtes Monomer mit einer Carboxyl- oder Aminogruppe ist.

13. Acrylatcopolymerisat oder Verfahren nach Anspruch 1. bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß b) eine Esterfunktion enthält, wobei der Veresterungsalkohol nicht mehr als 6 Kohlenstoffatome enthält, und B) ein ethylenisch ungesättigtes Monomer mit einer OH-, NH- oder SH-Funktion ist.

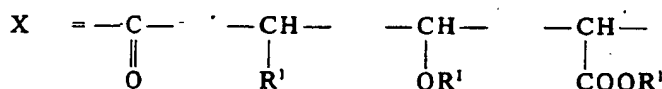
14. Acrylatcopolymerisat oder Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß b) eine Isocyanatgruppe enthält und die Verbindungen B) ein Monomer mit einer OH-, NH-, SH- oder COOH-Funktion ist.

15. Acrylatcopolymerisat oder Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß b) ein N-Alkoxymethylacrylamid oder -derivat ist oder eine Verbindung der allgemeinen Formel (1) entspricht



mit

R = H, Me  
 R<sup>1</sup> = H, Alkyl, Aryl  
 R<sup>2</sup> = Alkyl



und B) ein Monomer mit einer OH-, NH- oder SH-Funktion ist.

16. Verfahren nach Anspruch 2 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß als Polymerisationsregler Mercapto- gruppen enthaltende Verbindungen, vorzugsweise Mercaptoethanol, verwendet werden.

17. Verfahren nach Anspruch 2 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß als Polymerisationsinitiatoren Peroxyester und/oder Azoverbindungen eingesetzt werden.

18. Zusammensetzung, enthaltend das Acrylatcopolymerisat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 und 3 bis 17 sowie übliche Zusatzmittel, ggf. Pigmente, ggf. organische Lösungsmittel und Katalysatoren.

### Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Acrylatcopolymerisat mit freien, polymerisierbaren Doppelbindungen sowie Verfahren zur Herstellung des Acrylatcopolymerisats.

Aus der DE-OS 33 19 061 ist ein Acrylatcopolymerisat mit freien Doppelbindungen bekannt, welches hergestellt wird durch Umesterung der Methylesterkomponente eines Copolymerisats von Acrylsäureestern und Methacrylsäureestern mit einem Polyolacrylat bzw. Polymethacrylat. Die Mittel werden insbesondere zum Imprägnieren von Weichstoff-Flachdichtungen für Verbrennungskraftmaschinen verwendet. Die Vernetzung der Mittel erfolgt thermisch unter Zusatz von Peroxiden oder mittels energiereicher Elektronenstrahlung über die freien Doppelbindungen des Methacrylsäure- bzw. Acrylsäureesters.

Die Vernetzung über die freien Doppelbindungen verläuft jedoch nicht optimal, und so besteht der Wunsch nach einer Zusammensetzung, die leicht und schnell ohne Abspaltung toxisch bedenklicher Stoffe aushärtet und die gute Eigenschaften in bezug auf Lösemittelbeständigkeit und Chemikalienbeständigkeit aufweist.

Aus der EP-A-158 sind hydroxylgruppenhaltige Acrylatcopolymerisate bekannt, die hergestellt werden durch Copolymerisation von 3 bis 25 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht aller Monomeren, Monomeren mit mindestens zwei polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindungen.

Durch die Verwendung dieser mehrfach funktionellen Monomeren wird eine Verzweigung des Acrylatcopolymerisats erreicht. Gemäß der EP-A-158 161 werden die beschriebenen hydroxylgruppenhaltigen Acrylatcopolymerisate vernetzt mit Melamin-Formaldehyd-Harzen oder mit Polyisocyanaten. Die erhaltenen Überzüge weisen gute Eigenschaften in bezug auf Chemikalienfestigkeit und Lösemittelbeständigkeit auf. Von Nachteil

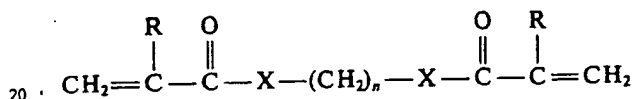
sind jedoch die toxikologisch nicht ganz unbedenklichen Vernetzungsmittel, da sie unerwünschte Stoffe abspalten können. Die beschriebenen Mittel sind insbesondere geeignet zur Reparaturlackierung von Kraftfahrzeugen.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird durch ein Acrylatcopolymerisat mit freien Doppelbindungen gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es erhältlich ist durch Copolymerisation von

- a) 3 bis 30 Gew.-% ethylenisch ungesättigten Monomeren mit mindestens zwei polymerisierbaren Doppelbindungen,
- b) 5 bis 60 Gew.-% Monomeren mit einer funktionellen Gruppe und
- c) weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren,

wobei die Summe aller Monomeren 100 Gew.-% beträgt, und anschließende Umsetzung des gebildeten Polymerisats (A) mit Verbindungen (B), die neben einer mit den funktionellen Gruppen von (A) reaktionsfähigen Gruppe mindestens eine ethylenisch ungesättigte polymerisierbare Doppelbindung enthalten.

Als Komponente a) können vorteilhaft Verbindungen der allgemeinen Formel



mit

- R = H oder CH<sub>3</sub>,  
 X = O, NR', S mit R' = H, Alkyl, Aryl,  
 n = 2 bis 8

verwendet werden.

Beispiele für derartige Verbindungen sind Hexandioldiacrylat, Hexandioldimethacrylat, Glykoldiacrylat, Glykoldimethacrylat, Butandioldiacrylat, Butandioldimethacrylat, Trimethylolpropantriacyrat und Trimethylolpropantrimethacrylat. Selbstverständlich können auch Kombinationen dieser mehrfach ungesättigten Monomeren verwendet werden. Weiterhin ist auch Divinylbenzol geeignet als Komponente a).

Weiterhin kann die Komponente a) vorteilhaft ein Umsetzungsprodukt aus einer Carbonsäure mit einer polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindung und Glycidylacrylat und/oder Glycidylmethacrylat oder eine mit einem ungesättigten Alkohol veresterte Polycarbonsäure oder ungesättigte Monocarbonsäure sein.

Ferner kann vorteilhaft als Komponente a) ein Umsetzungsprodukt eines Polyisocyanats und eines ungesättigten Alkohols oder Amins verwendet werden. Als Beispiel hierfür sei das Reaktionsprodukt aus einem Mol Hexamethylendiisocyanat und zwei Mol Allylalkohol genannt.

Eine weitere vorteilhafte Komponente a) ist ein Diester von Polyethylenglykol und/oder Polypropylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von weniger als 1500, vorzugsweise von weniger als 1000, und Acrylsäure und/oder Methacrylsäure.

Die weiteren polymerisierbaren Monomeren der Komponente c) können vorteilhafterweise ausgewählt sein aus der Gruppe Styrol, Vinyltoluol, Alkylester der Acrylsäure und der Methacrylsäure, Alkoxyethylacrylate und der entsprechenden Methacrylate, Ester der Malein- und Fumarsäure. Beispiele hierfür sind Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Butylacrylat, Isopropylacrylat, Isobutylacrylat, Pentylacrylat, Isoamylacrylat, Hexylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Octylacrylat, 3,5,5-Trimethylhexylacrylat, Decylacrylat, Dodecylacrylat, Hexadecylacrylat, Octadecylacrylat, Octadecenylacrylat, Pentylmethacrylat, Isoamylmethacrylat, Hexylmethacrylat, 2-Ethylbuthylmethacrylat, Octylmethacrylat, 3,5,5-Trimethylhexylmethacrylat, Decylmethacrylat, Dodecylmethacrylat, Hexadecylmethacrylat, Octadecylmethacrylat, Butoxyethylacrylat oder Butoxyethylmethacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, Butylmethacrylat, Cyclohexylacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Acrylnitril, Methacrylnitril, Vinylacetat, Vinylchlorid und Phenoxyethylacrylat. Weitere Monomere können eingesetzt werden, sofern sie nicht zu unerwünschten Eigenschaften des Copolymerisats führen.

Die Monomerkomponente b) kann verschiedene funktionelle Gruppen tragen, je nachdem mit welcher Verbindung B) die nachfolgende Umsetzung erfolgt.

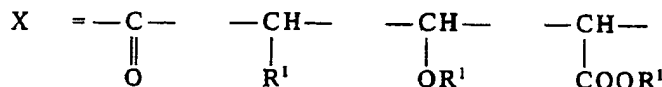
Als Komponente b) kommen vorteilhafterweise Hydroxylgruppen enthaltende ethylenisch ungesättigte Monomere in Frage. Beispiele hierfür sind Hydroxyalkylester der Acrylsäure und/oder der Methacrylsäure mit einer primären Hydroxylgruppe. Die Komponente b) kann auch zumindest teilweise ein Umsetzungsprodukt aus einem Mol Hydroxyethylacrylat und/oder Hydroxyethylmethacrylat und durchschnittlich zwei Mol-Caprolacton sein. Als Hydroxylgruppen enthaltende Monomere können aber auch zum Teil hydroxylgruppenhaltige Ester der Acrylsäure und/oder der Methacrylsäure mit einer sekundären Hydroxylgruppe eingesetzt werden. Vorteilhafterweise sind dies Umsetzungsprodukte aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer Carbonsäure mit einem tertiären  $\alpha$ -Kohlenstoffatom. Beispiele für Hydroxylgruppen enthaltende ethylenisch ungesättigte Monomere sind Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxyamylacrylat, Hydroxyhexylacrylat, Hydroxyoctylacrylat und die entsprechenden Methacrylate. Beispiele für OH-Monomere mit einer sekundären OH-Gruppe sind 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxybutylacrylat, 3-Hydroxybutylacrylat und die entsprechenden Methacrylate.

In den Fällen, wo die Monomerkomponente mit der funktionellen Gruppe (b) ein Hydroxylgruppen enthaltendes Monomer ist, werden als Reaktionspartner b) entweder Ester  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbonsäuren,  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäuren, ethylenisch ungesättigte Monomere mit Isocyanatgruppen oder N-Alkoxymethylacrylamid oder -derivate oder Verbindungen der allgemeinen Formel (1) eingesetzt.



mit

R = H, Me  
R<sup>1</sup> = H, Alkyl, Aryl  
R<sup>2</sup> = Alkyl

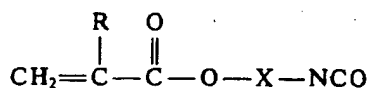


Erfolgt die Umsetzung mit einem Ester  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbonsäuren, so wird die Doppelbindung durch eine Umesterungsreaktion in das Acrylatcopolymerisat eingeführt. Vorteilhafterweise werden als Komponente B) Ester von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren eingesetzt, deren Estergruppen nicht mehr als 4 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisen, wie z. B. Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Butylacrylat, Isopropylacrylat, Isobutylacrylat, Pentylacrylat und die entsprechenden Methacrylate, sowie die entsprechenden Ester der Fumarsäure, Maleinsäure, Crotonsäure, Dimethylacrylsäure. Die Ester  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbonsäuren werden in dem Fachmann bekannten Umesterungsreaktionen mit den Hydroxylgruppen des zuvor hergestellten verzweigten Acrylatcopolymerisats umgesetzt.

Handelt es sich bei der Komponente B) um eine  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäure, so erfolgt die Umsetzung mit dem zuvor hergestellten Acrylatcopolymerisat in einer Veresterungsreaktion.

Beispiele für geeignete Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Fumarsäure, Maleinsäure und Dimethylacrylsäure.

Freie Doppelbindung können auch in das Acrylatcopolymerisat eingeführt werden, indem das Hydroxylgruppen enthaltende Acrylatcopolymerisat mit Isocyanatgruppen enthaltenden Monomeren unter Ausbildung einer Urethanbindung umgesetzt wird. Dabei ist es möglich, daß das Hydroxylgruppen enthaltende Acrylatcopolymerisat auch ausschließlich sekundäre OH-Gruppen enthält. Bei den Verbindungen der Komponente B) handelt es sich vorteilhafterweise um Isocyanatoalkylester einer ungesättigten Carbonsäure der allgemeinen Formel



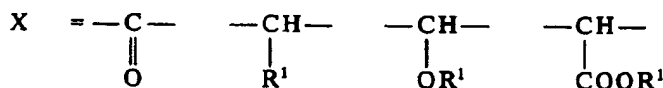
wobei R = H, Me, Et  
und X = (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> mit n = 1 bis 12

bedeuten. Die Komponente B) kann vorteilhafterweise auch ein N-Alkoxymethylacrylamid oder ein N-Alkoxymethylacrylamidderivat sein oder eine Verbindung, die der allgemeinen Formel (1) entspricht:



mit

R = H, Me  
R<sup>1</sup> = H, Alkyl, Aryl  
R<sup>2</sup> = Alkyl



Beispiele für solche Verbindungen sind Methoxymethylacrylamid, Methoxymethylmethacrylamid, Butoxymethylacrylamid, Butoxymethylmethacrylamid, Isobutoxymethylacrylamid, Isobutoxymethylmethacrylamid, analoge Amide der Fumarsäure, Crotonsäure und der Dimethylacrylsäure, Glykolsäurederivate, wie Methylacrylamidoglykolatmethylether, Butylacrylamidoglykolatbutylether, Methylacrylamidoglykolat und Butylacrylamidoglykolat.

Das in einer ersten Stufe hergestellte verzweigte Acrylatcopolymerisat kann auch als funktionelle Gruppen Epoxidgruppen enthalten. In diesem Fall wird das gebildete Acrylatcopolymerisat mit einer Verbindung B) umgesetzt, die ein ethylenisch ungesättigtes Monomer mit einer Carboxyl- oder Aminogruppe ist. Geeignete Monomere b) sind beispielsweise Glycidylester ungesättigter Carbonsäuren oder Glycidylether von ungesättigten Verbindungen. Beispielsweise seien genannt Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Glycidylester der Malein- und Fumarsäure, Glycidylvinylphthalat, Glycidylallylphthalat, Glycidylallylmalonat. Die Epoxidgruppe des funktionellen Acrylatcopolymerisats werden dann mit den Carboxyl- oder Aminogruppen der Verbindung B) umgesetzt. Diese Verbindungen sind vorteilhafterweise ausgewählt aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Dimethylacrylsäure, Fumarsäuremonomethylester, Umsetzungsprodukte aus Carbonsäureanhydriden und Hydroxyalkylestern  $\alpha, \beta$ -ungesättigter Säuren, so z. B. Addukte aus Hexahydrophthalsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid oder Maleinsäureanhydrid und Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Hydroxybutyl(meth)acrylat. Die Verbindung B) kann vorteilhafterweise auch t-Butylaminoethyl(meth)acrylat, Bisacrylamidoessigsäure oder Bis(acrylamidoethyl)amin sein. Bevorzugt werden Verbindungen mit mehreren Doppelbindungen eingesetzt, so z. B. Bisacrylamidoessigsäure.

Die Monomerkomponente b) kann vorteilhafterweise auch ein Monomer mit einer Esterfunktion sein. Vorteilhafterweise sollte der Veresterungsalkohol nicht mehr als 6 Kohlenstoffatome enthalten. So kommen als Komponente b) Alkylester von Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Malein- und Fumarsäure in Frage, wie z. B. die entsprechenden Methylester, Ethylester, Propylester, Isopropylester, Butylester, Isobutylester, Pentylester und Hexylester in Frage. Längerkettige Alkoholreste in der Estergruppe sind weniger günstig, da ihre Umsetzung und ihr Abdestillieren nach der Umsetzung zu hohe Temperaturen erfordert. Bei dem Reaktionspartner B) handelt es sich um ethylenisch ungesättigte Monomere mit OH-, NH- oder SH-Funktionen, z. B. Hydroxyalkylester von Acrylsäure und Methacrylsäure, Allylalkohol, Crotylalkohol, Methylvinylcarbinol, Allylamin, Crotylamin, Allylmercaptan, Crotylmercaptan. Das Reaktionsprodukt wird dann durch Umesterungs- oder Umamidierungsreaktionen erhalten. Diese Reaktionen sind dem Fachmann bekannt und bedürfen keiner weiteren Erläuterung.

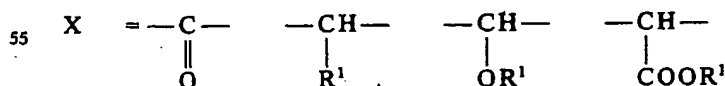
Die Monomerkomponente b) kann auch eine NCO-Gruppe enthalten. Auf diese Weise wird das erhaltene Acrylatcopolymerisat vorteilhafterweise kombiniert mit Verbindungen B), die Verbindungen mit ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen und einer OH-, NH-, SH- oder COOH-Gruppe sind. Die Monomeren b) werden vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der Isocyanatoalkylester ungesättigter Carbonsäuren, wie z. B. Isocyanatoethyl(meth)acrylat, Isocyanatobutylmethacrylat oder vinylische Isocyanate, wie Vinylisocyanat, m-Isopropenyl- $\alpha, \alpha$ -dimethylbenzylisocyanat. Als Komponente b) können auch Addukte beispielsweise von Isophorondiisocyanat an Hydroxyalkyl(meth)acrylate, wie z. B. Hydroxyethylmethacrylat, eingesetzt werden. Es ist vorteilhaft, für die Addition solche Verbindungen auszuwählen, die neben der OH-, NH-, SH- oder COOH-Funktion zwei oder mehr Doppelbindungen enthalten.

Vorteilhafterweise kann die Monomerkomponente b) ein N-Alkoxymethylacrylamid(derivat) oder eine Verbindung der allgemeinen Formel (1) sein:



mit

R = H, Me  
R<sup>1</sup> = H, Alkyl, Aryl  
R<sup>2</sup> = Alkyl



Das auf diese Weise gebildete Acrylatcopolymerisat wird kombiniert mit Verbindungen B), die neben einer polymerisierbaren Doppelbindung OH-, NH- oder SH-Funktionen haben. Beispiele für die Monomeren b) sind N-Alkoxymethyl(meth)acrylamide, wie Methoxymethylacrylamid, Methoxymethylmethacrylamid, Isobutoxymethylacrylamid, Isobutoxymethylmethacrylamid sowie Alkoxy(meth)acrylamidoglykolatalkylether.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch Verfahren zur Herstellung eines Acrylatcopolymerisats mit freien Doppelbindungen in einem Zweistufenverfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß in einer ersten Stufe ein Acrylartharz (A) hergestellt wird durch Copolymerisation von

a) 3 bis 30 Gew.-% ethylenisch ungesättigten Monomeren mit mindestens zwei polymerisierbaren Doppel-

bindungen.

- b) 5 bis 60 Gew.-% Monomeren mit einer funktionellen Gruppe und  
c) weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren,

wobei die Summe von a), b) und c) 100 Gew.-% beträgt, in einem organischen Lösungsmittel bei 70 bis 130°C, vorzugsweise bei 90 bis 120°C, unter Verwendung von Initiatoren und mindestens 0,5 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 2,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eines Polymerisationsreglers, und in einer zweiten Stufe das gebildete Polymerisat (A) mit Verbindungen (B) umgesetzt wird, die neben einer mit den funktionellen Gruppen von (A) reaktionsfähigen Gruppen mindestens eine ethylenisch ungesättigte polymerisierbare Doppelbindung enthalten.

Bei der Herstellung des Acrylatcopolymeren (A) ist darauf zu achten, daß ein vorvernetztes, aber nicht geliertes Copolymerisat erhalten wird. Dies ist durch geeignete Polymerisationsbedingungen möglich. Durch die Verwendung von Monomeren mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Gruppen wird eine Vorvernetzung des Acrylatcopolymerisats hervorgerufen, die aufgrund der speziellen Reaktionsbedingungen trotzdem nicht zu gelierten Produkten führt. Wichtig ist, daß die Polymerisation bei Temperaturen von 70 bis 130°C, vorzugsweise bei 90 bis 120°C, bei relativ niedrigem Polymerisationsfestkörper von etwa 50 Gew.-% durchgeführt wird. Als Polymerisationsregler werden vorzugsweise Mercaptogruppen enthaltende Verbindungen, vorzugsweise Mercaptoethanol, verwendet. Die Auswahl des Reglers richtet sich insbesondere nach der Art der Monomerkomponente b). Enthält die Monomerkomponente b) Alkylestergruppen und soll anschließend mit Alkoholen oder Aminen umgeestert bzw. umamidiert werden, so ist es sinnvoll, wenige oder gar keine Mercaptoalkohole als Regler einzusetzen, da sonst bei der Umesterung bzw. Umamidierung die Gefahr einer vorzeitigen Gelierung besteht. Handelt es sich bei der Monomerkomponente b) um ein OH-Monomer und soll das erhaltene OH-Gruppen enthaltende Polymerisat mit einer Carboxylgruppen enthaltenden Verbindung in einer Veresterungsreaktion umgesetzt werden, ist es sinnvoll, wenige oder gar keine Mercaptocarbonsäuren als Regler zu verwenden. Es besteht sonst die Gefahr einer vorzeitigen Gelierung. 2-Mercaptopropionsäure ist in diesen Fällen trotzdem einsetzbar, da diese Verbindung eine Carboxylgruppe an einem sekundären, gesättigten Kohlenstoffatom besitzt und somit weniger reaktiv ist als eine  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäure.

Es muß immer eine Abstimmung zwischen den Monomeren b) und der Auswahl des Reglers erfolgen, des weiteren können z. B. primäre Mercaptane und ethylenisch ungesättigte Monomere mit Isocyanatgruppen sowie Glycidylgruppen enthaltende ethylenisch ungesättigte Monomere und Mercaptocarbonsäuren als Regler nicht miteinander kombiniert werden.

Die Auswahl des Polymerisationsinitiators richtet sich nach dem Anteil der eingesetzten mehrfach ethylenisch ungesättigten Monomeren. Bei niedrigem Anteil kann man die für solche Temperaturen üblichen Initiatoren, wie z. B. Peroxyester, verwenden. Ist der Anteil der mehrfach ethylenisch ungesättigten Monomeren (a) höher, werden vorzugsweise Initiatoren, wie z. B. Azoverbindungen, eingesetzt.

Bei der in der zweiten Stufe durchgeführten Reaktion zwischen dem Acrylatcopolymerisat (A) und der Komponente (B) handelt es sich um dem Fachmann bekannte Reaktionen, wie Veresterungsreaktionen, Umesterungsreaktionen, Umamidierungsreaktionen, Additionsreaktionen unter Bildung von Urethanbindungen, Harnstoffbindungen,  $\beta$ -Hydroxyestergruppen.

Die Erfindung betrifft auch Zusammensetzungen, die die freie Doppelbindungen enthaltenden Acrylatcopolymerisate sowie übliche Zusatzmittel, ggf. Pigmente, organisches Lösungsmittel enthalten. Die Vernetzung der Zusammensetzungen erfolgt thermisch mit oder ohne Peroxid bei niedrigen Temperaturen unter Zusatz von Katalysatoren und Beschleunigern für den Peroxidzerfall, wie z. B. Dimethylanilin oder andere Amine oder Metallsalze, oder bei niedriger Temperatur oxidativ unter Zusatz von Sikkativen oder Trockenstoffen oder mittels energiereicher Elektronenstrahlung über die freien Doppelbindungen des Acrylatcopolymerisats. Die erfindungsgemäßen, freie Doppelbindungen enthaltenden Acrylatcopolymerisate, die bereits vorvernetzt sind, können auch als Zusatzstoffe zu lufttrocknenden Alkydharzen oder anderen oxidativ trocknenden Systemen oder zu Systemen auf Basis ungesättigter Polyester zu Erhöhung der Elastizität und Haftung verwendet werden.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand eines Beispiels näher erläutert:

#### Herstellung eines erfindungsgemäßen verzweigten Acrylates P1

In einem 4-Liter-Edelstahlkessel werden vorgelegt und auf 110°C aufgeheizt:

477 Teile Xylol  
477 Teile Cumol

In den Monomerentank werden eingewogen und gemischt:

150 Teile Hexandiolacrylat,  
250 Teile Hydroxyethylmethacrylat,  
150 Teile Ethylhexylmethacrylat,  
200 Teile Tert.-Butylmethacrylat,  
100 Teile Cyclohexylmethacrylat,  
150 Teile Styrol,  
38 Teile Mercaptoethanol,

In den Initiatortank werden eingewogen und gemischt:

28 Teile 2,2'-Azobis(2-methylbutannitril),  
56 Teile Xylol,  
56 Teile Cumol.

- 5 Der Inhalt des Monomerentanks wird in 3 Stunden zudosiert, der Inhalt des Initiator tanks wird in 3,5 Stunden zudosiert. Die Zuläufe werden gleichzeitig gestartet, und während der Polymerisation wird die Temperatur auf 110°C gehalten. Die so erhaltene klare Acrylatharzlösung hat eine Viskosität von 2,9 dPas und einen Festkörper von 51%.

10 Herstellung von Komponente P1

- 15 In einem Edelstahlkessel werden 920 Teile der zuvor hergestellten Acrylatharzlösung mit 369 Teilen Ethylacrylat und 2,46 Teilen Hydrochinonmonomethylether und 4,92 Teilen Dibutylzinnnoxid versetzt und langsam auf 80 bis 100°C aufgeheizt. Es wird ständig ein Luftstrom durch den Kessel geleitet. Nach mehreren Stunden bei dieser Temperatur wird langsam unter Abdestillieren (über Kolonne) von Ethanol die Temperatur auf 120°C gesteigert, es werden insgesamt 520 Teile Ethanol und überschüssiges Ethylacrylat und etwas Lösemittel abdestilliert, anschließend wird mit 257 Teilen Butylacetat angelöst.

Der Festkörper der so erhaltenen Komponente P1 beträgt 54,7%, die Viskosität liegt bei 1,3 dPas.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65